

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-324210

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

C21D 1/74

C21D 1/76

C23C 2/02

C23C 2/06

C23C 2/40

(21)Application number : 08-145846

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 07.06.1996

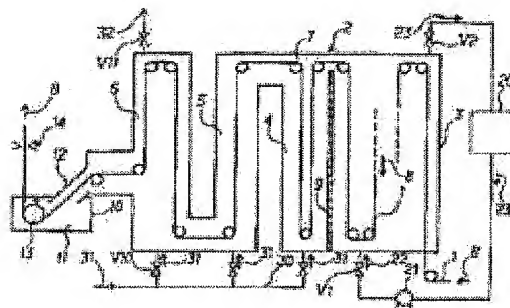
(72)Inventor : HISHIKI TERUHISA

(54) PRODUCTION OF HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET AND EQUIPMENT THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a hot dip galvanized steel sheet capable of producing a hot dip galvanized steel sheet excellent in plating appearance and plating adhesion by the method excellent in economics by which the damage or the like of an annealing furnace are prevented using a hot rolled steel sheet with an iron oxide layer (black coating) as a steel sheet and to provide equipment for producing the same.

SOLUTION: This producing method is constituted in such a manner that a hot rolled steel sheet 1 having an iron oxide layer on the surface is reduced by heating zones 3 and 4 in an annealing furnace 2, is thereafter immersed in a hot dip galvanizing tank 10 arranged connectedly to the annealing furnace 2 and is applied with plating. In this case, the reduction is executed in such a manner that the atmospheric gas of the heating zones is dehumidified, and the raise of the dew point of the atmospheric gas is suppressed. In the equipment for producing the hot dip galvanized steel sheet, the annealing furnace 2 having the heating zones 3 and 4 reducing the steel sheet, the hot dip galvanizing tank 10 arranged connectedly to the annealing furnace 2 and a dehumidifying device 20 for dehumidifying the atmospheric gas of the heating zones are arranged.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324210

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D	1/74		C 2 1 D	1/74 H
	1/76			1/76 G
C 2 3 C	2/02		C 2 3 C	2/02
	2/06			2/06
	2/40			2/40
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-145846

(22) 出願日 平成8年(1996)6月7日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 菱木 輝久

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

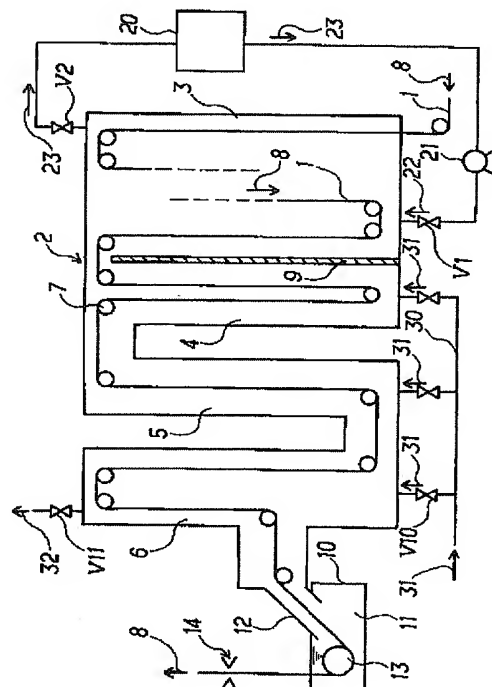
(74) 代理人 弁理士 小林 英一

(54) 【発明の名称】 溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法および製造設備

(57) 【要約】

【課題】 鋼板として、鉄酸化物層（黒皮）が付いたままの熱間圧延鋼板を用い、めっき外観、めっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板を、焼鈍炉の損傷などを防止し、経済性に優れた方法で製造可能とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法および製造設備の提供。

【解決手段】 表面に鉄酸化物層を有する熱間圧延鋼板を、焼鈍炉の加熱帯で還元した後、該焼鈍炉に接続配置した溶融亜鉛めっき槽に浸漬し、めっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、前記加熱帯の雰囲気ガスを除湿し、該雰囲気ガスの露点の上昇を抑制して前記還元を行う溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法、および、鋼板を還元する加熱帯を有する焼鈍炉と、該焼鈍炉に接続配置された溶融亜鉛めっき槽と、加熱帯の雰囲気ガスを除湿するための除湿装置が配設された溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に鉄酸化物層を有する熱間圧延鋼板を、焼鈍炉の加熱帯で還元した後、該焼鈍炉に接続配置した溶融亜鉛めっき槽に浸漬し、めっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、前記加熱帯の雰囲気ガスを除湿し、該雰囲気ガスの露点の上昇を抑制して前記還元を行うことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】 前記加熱帯の雰囲気ガスの除湿方法として、該ガスを前記焼鈍炉外へ抜き出し、除湿した後、前記加熱帯へ再循環することを特徴とする請求項1記載の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】 前記加熱帯の雰囲気ガスが、 H_2 濃度が2.0～20vol %、残部が実質的に N_2 であることを特徴とする請求項1または2記載の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項4】 鋼板を還元する加熱帯を有する焼鈍炉と、該焼鈍炉に接続配置された溶融亜鉛めっき槽と、前記加熱帯の雰囲気ガスを除湿するための除湿装置が配設されたことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築資材、冷暖房、給湯機器、自動車用鋼板などに用いられる優れた耐食性を有する溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法および製造設備に関するもので、特に、鋼板表面に鉄酸化物層を有する熱間圧延鋼板を用いて、めっき外観およびめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板を、経済性に優れた方法で製造する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼片を熱間圧延後、鋼板表面を覆う鉄酸化物層（以下黒皮とも記す）を酸洗設備で除去した後、または、さらに冷間圧延を行った後、連続式溶融亜鉛めっき設備（CGL）を用いて溶融亜鉛めっきを行うことにより製造されている。

【0003】これは、前記した黒皮が、溶融亜鉛めっきを阻害し、まためっき剥離点となり、めっき密着性を劣化させるためであり、酸洗などによる黒皮の除去が必要であった。こうした、黒皮の付いた熱間圧延鋼板の溶融亜鉛めっきに関して、鋼板表面の黒皮を焼鈍炉の還元性雰囲気ガスの加熱帯で還元し、溶融亜鉛めっきを行う方法が開示されている（特開平6-145937号公報、特開平6-279967号公報）。

【0004】しかしながら、これらの方法を用いた場合、黒皮の還元に伴い発生する H_2O による、①めっき密着性の低下、②薄酸化皮膜に起因するめっき外観の悪化（テンパーカラーの発生）、および③炉内ロールの腐食に例示される焼鈍炉の損傷などの問題点が生じることが分かった。また、黒皮の付いた熱間圧延鋼板の溶融亜鉛

めっきに引き続き、さらに厳しいめっき品質が要求される冷間圧延鋼板など黒皮のない鋼板を、同一装置を用いて溶融亜鉛めっきする場合、焼鈍炉内の雰囲気条件をその都度変更する必要がある、生産性の低下を招くという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来技術の問題点を解決し、特に、鋼板として、鉄酸化物層（黒皮）が付いたままの熱間圧延鋼板を用い、めっき外観、めっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板を、焼鈍炉の損傷などを防止し、経済性に優れた方法で製造可能とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法および製造設備を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、表面に鉄酸化物層を有する熱間圧延鋼板を、焼鈍炉の加熱帯で還元した後、該焼鈍炉に接続配置した溶融亜鉛めっき槽に浸漬し、めっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、前記加熱帯の雰囲気ガスを除湿し、該雰囲気ガスの露点の上昇を抑制して前記還元を行うことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0007】前記第1の発明においては、前記加熱帯の雰囲気ガスの除湿方法として、該ガスを前記焼鈍炉外へ抜き出し、除湿した後、前記加熱帯へ再循環することがより好ましい。また、前記第1の発明は、より好ましくは、前記加熱帯の雰囲気ガスが、 H_2 濃度が2.0～20vol %、残部が実質的に N_2 である前記溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に好ましく適用される。

【0008】第2の発明は、鋼板を還元する加熱帯を有する焼鈍炉と、該焼鈍炉に接続配置された溶融亜鉛めっき槽と、前記加熱帯の雰囲気ガスを除湿するための除湿装置が配設されたことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。図1に、本発明に係わる溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備の一例を側面図により示す。図1において、1は表面に鉄酸化物層（黒皮）を有する熱間圧延鋼板、2は縦型焼鈍炉（以下焼鈍炉と記す）、3、4は加熱帯、5、6は冷却帯、7は炉内ロール、8は鋼板進行方向、9は加熱帯分割用の隔離板、10は溶融亜鉛めっき槽、11は溶融亜鉛、12はスナウト、13はシンクロール、14はガスワイピングノズル、20は除湿装置、21は排風機、22、23、31、32はガス流れ方向、30は還元性ガス配管、V1、V2、V10、V11はガス流量調節弁を示す。

【0010】なお、焼鈍炉2内の加熱帯3、4、冷却帯5、6の雰囲気ガスは、いずれも、鋼板表面の鉄酸化物層の還元、鋼板の酸化防止を目的として、 H_2 濃度が2.0～20vol %、残部が実質的に N_2 となるように調節する。鋼板表面に鉄酸化物層（黒皮）を有する熱間圧延鋼板1

は、焼鈍炉 2 内を通板し、鉄酸化物層を還元した後、冷却帯 5、6 を経由して溶融亜鉛めっき槽 10 に浸漬し、めっきを施す。

【0011】この場合、本発明においては、例えば、図 1 に示されるように、焼鈍炉鋼板入口側の加熱帯 3 の上部から、排風機 21 により炉内雰囲気ガスを一部抜き出し、抜き出したガスを除湿装置 20 により除湿した後、加熱帯 3 の下部から焼鈍炉 2 内に再循環、供給する。除湿装置 20 の好ましい方式としては下記的方式が例示される。

【0012】①モレキュラーシーブなどの合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性炭、シリカゲル、アルミナ、活性アルミナなどの吸着剤による除湿方式。

②コークスなどカーボンとの水性ガス反応を利用した水分の H_2 、 CO 、 CO_2 への変成方式。

③ $LiCl$ 、 $LiBr$ などの吸湿剤による除湿方式。

【0013】④冷凍方式

⑤加熱した Ti 、 Mg などの活性金属により除湿する方法。

以下、本発明において好ましく用いられる上記した除湿方式の内、吸着剤による除湿方式および水性ガス反応を利用した水分の H_2 、 CO 、 CO_2 への変成方式についてさらに詳細に述べるが、本発明における除湿方式は制限されるものではない。

【0014】(1) 吸着剤による除湿方式：吸着剤を用いた除湿方式は、除湿後のガスの露点を容易に所定の低露点とすることが可能であるとともに、得られるガスが極めて清浄であり、焼鈍炉 2 内において鋼板の腐食などの弊害を生じない利点を有する。また、この場合の吸着剤としては、より好ましくは、合成ゼオライト、さらに好ましくは、モレキュラーシーブ 4A、5A、13A などから選ばれる 1 種または 2 種以上の分子ふるい合成ゼオライトが好ましく用いられる。

【0015】これは、分子ふるい合成ゼオライトを用いた吸着方式の場合、焼鈍炉 2 内雰囲気ガスの低露点の達成に加えて、吸・脱着時の圧力、温度条件の設定により、還元反応により消費されるガス中の H_2 の濃縮が可能であり、焼鈍炉 2 内の雰囲気ガス中の H_2 濃度の維持も可能となり、還元性ガス供給管 30 から供給される還元性ガスを有効に利用することができ、省資源となり、経済性にも優れるためである。

【0016】本発明において好ましく適用される吸着剤による除湿装置の構成図の一例を図 2 に示す。図 2 において、21a は排風機、40a、40b は吸・脱着塔、41、42、43 は熱交換器、44 はガス昇圧用のガス圧縮機、45 は真空ポンプ、V3a、V3b、V4a、V4b、V5a、V5b、V6a、V6b、V7a、V7b、V8 はガス流量調節弁、V9 は冷却水流量調節弁を示し、他の符号は図 1 と同一の内容を示す。

【0017】吸・脱着塔 40a、40b には、モレキュラーシーブなどの合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性炭、シリカゲル、アルミナ、活性アルミナなどの吸着剤が充

填されている。焼鈍炉鋼板入口側の加熱帯 3 の上部から、排風機 21 により抜き出したガスは、熱交換器 41、43 により冷却した後、ガス圧縮機 44 により昇圧後、吸・脱着塔 40a、40b のいずれか一方に供給し、除湿した後、熱交換器 41 により昇温し、焼鈍炉加熱帯 3 の下部から焼鈍炉 2 内に再循環、供給する。

【0018】この間、吸・脱着塔 40a、40b のいずれか他方は、真空ポンプ 45 により塔内が減圧、排気され、さらに減圧、排気後は、熱交換器 42 により昇温された N_2 ガスが塔内に供給され吸着剤の再生が終了する。なお、図 2 においては、焼鈍炉加熱帯 3 のガス循環用排風機 21 は、熱交換器 41 とガス流量調節弁 V1 の間の配管系統に設けられているが、熱交換器 41 により昇温されたガスの温度と排風機 21 の耐熱性の関係から、図 1 に示す排風機 21a の箇所に排風機 21 を設け、焼鈍炉加熱帯 3 のガスを循環してもよい。

【0019】(2) 水性ガス反応を利用した水分の H_2 、 CO 、 CO_2 への変成方式：本発明において好ましく適用される水性ガス反応を利用した除湿装置の構成図の一例を図 3 に示す。図 3 において、50 はコークス充填塔、51 は CO 除去装置、52 は送風機、53 は熱回収装置、54 は除塵装置など排ガス処理装置、55 はバーナ、56 は排風機 21 保護用のガス冷却装置（熱交換器）、V20、V21、V22、V23 はガス流量調節弁、V24 は冷却水流量調節弁を示し、他の符号は図 1 と同一の内容を示す。

【0020】本装置においては、先ず、コークス充填塔 50 内に送風機 52 により、空気を送風し、バーナ 55 によりコークス充填塔 50 内のコークスに着火し、コークスを赤熱状態とする。コークスが赤熱状態となった後、送風機 52 による送風を停止し、焼鈍炉鋼板入口側の加熱帯 3 の上部から、排風機 21 により抜き出したガスを、コークス充填塔 50 内の赤熱コークス中に供給し、下記式 (1)、(2)、(3) により、ガス中の水分を変成、除去する。

【0021】 $C + H_2O = CO + H_2 \quad \dots (1)$

$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 \quad \dots (2)$

$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad \dots (3)$

また、生成する CO は、焼鈍炉 2 内において鋼板に吸着、吸収され浸炭層を形成するため、好ましくは、 CO 除去装置 51 で除去する。

【0022】 CO 除去装置 51 は、その方式は制限されないが、金属粉末充填層による吸着反応による除去法が例示される。水分が除去され、さらに好ましくは CO が除去されたガスは、焼鈍炉加熱帯 3 の下部から焼鈍炉 2 内に再循環供給する。本発明によれば、好ましくは厚みが $7 \mu m$ 以下、さらに好ましくは $1 \sim 5 \mu m$ の鉄酸化物層（スケール層）を有する熱間圧延鋼板を、直接、溶融亜鉛めっきするに際し、鉄酸化物層を予め焼鈍炉 2 の加熱帯 3、4 で還元するとともに、還元時に発生する水蒸気を除去し、焼鈍炉 2 炉内雰囲気ガスの露点上昇を防止するようにした。

【0023】この結果、本発明によれば、①めっき密着性の低下の防止、②薄酸化皮膜に起因するめっき外観の悪化（テンパーカラーの発生）の防止、③炉内ロールの寿命延長（水蒸気雰囲気による腐食の防止）、および④炉内ロールに炉内で生成する酸化物などの異物が付着することにより発生する板外観不良（ピックアップ、めっき等）の防止が可能となった。

【0024】また、本発明によれば、焼鈍炉の加熱帯の雰囲気ガスの除湿を行うため、さらに厳しいめっき品質が要求される冷間圧延鋼板の通板にも迅速に対応可能となり、生産性の向上が達成される。さらに、本発明によれば、除湿方式として、分子ふるい合成ゼオライト（モレキュラーシーブ）を用いた吸・脱着方式を用いることにより、還元性ガスを有効に利用することができ、省資源が達成可能である。

*

〔焼鈍炉の操業条件：〕

焼鈍炉の加熱帯 3、4 の炉内平均温度：820 °C

焼鈍炉の冷却帯 5、6 の炉内平均温度：500 °C

焼鈍炉炉内のガス組成

：10vol %H₂、残部 N₂

焼鈍炉炉内への送給ガス組成

：10vol %H₂、残部 N₂

焼鈍炉炉内への送給ガス流量

：1300～1500Nm³/hr

焼鈍炉炉内雰囲気ガスの水分除去率

：70～80%

〔除湿装置の操業条件：〕

除湿方式：吸着方式

吸着剤：合成ゼオライト（：モレキュラーシーブ 4A+5A 混合物）

吸・脱着方式：圧力スイング方式、吸着剤再生後期は加熱窒素を使用。

【0028】〔溶融亜鉛めっき槽の操業条件：〕

溶融亜鉛めっき槽10のめっき浴への進入板温：450 °C

溶融亜鉛めっき槽10のめっき浴浴温：460 °C

得られた溶融亜鉛めっき鋼板について、下記評価方法により表面外観およびめっき密着性を評価した。

【0029】〔表面外観：〕めっき鋼板表面を目視で観察し、下記基準で評価した。

○：めっき無し

×：めっき有り

〔めっき密着性：〕1kgの重りを100cmの高さから落させ、ボール状の治具を介してめっき鋼板の板面に垂直に衝撃を加えて塑性加工し、その後加工された凸部にセロハンテープを貼り、一定速度にて剥離させ、めっきの剥離状態を標準サンプルを基準として、目視により2段階で評価した。

【0030】（評価基準）

○：めっき剥離無し

×：めっき剥離有り

評価結果を操業条件と併せて表1に示す。

（実施例2）実施例1において、除湿装置の吸着剤として合成ゼオライトに代えてシリカゲルを用いた以外は実施例1と同様に溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

【0031】（実施例3）実施例1の吸着方式の除湿装置に代えて、前記した図3に示す水性ガス反応を利用し

* 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。低炭A1キルド鋼を、熱間圧延時の仕上げ温度：700～830 °C、巻き取り温度：450～550 °Cとして圧延し、その鉄酸化物層（スケール）厚みを1～7 μm に調整した板厚が1.20mm、板幅が925mm の熱間圧延鋼板を製造した。

【0026】（実施例1）上記した熱間圧延鋼板を、前記した図2の除湿装置を付設した図1に示す溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備に、ラインスピード70m/min で通板し溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。焼鈍炉2、除湿装置20および溶融亜鉛めっき槽10の操業条件は下記および表1に示す条件とした。

【0027】

た除湿装置を付設した図1に示す溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備を用いた以外は、実施例1と同様に溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

（比較例1、2）図4に示す従来の溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備を用い、焼鈍炉2の加熱帯3雰囲気ガスの除湿を行わなかった以外は実施例1と同様に溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

【0032】なお、図4の従来設備は、焼鈍炉2の加熱帯3には、加熱帯4、冷却帯5、6と同様に還元性ガス供給配管30から還元性ガスが供給される構造となっており、図4の各符号は図1と同一の内容を示す。本比較例においては、還元性ガス供給配管30からの還元性ガスの供給量を変えることにより、焼鈍炉2の加熱帯3雰囲気ガスの露点を制御した。

【0033】以上で得られた実施例2、3および比較例1、2の溶融亜鉛めっき鋼板について、実施例1と同様に、前記評価方法により、表面外観およびめっき密着性を評価した。評価結果を操業条件と併せて表1に示す。表1に示すとおり、従来法により製造した溶融亜鉛めっき鋼板は、表面外観およびめっき密着性がいずれも不十分であったが、本発明に基づき製造した溶融亜鉛めっき鋼板は、表面外観およびめっき密着性両者共に優れていた。

【0034】

【表1】

	熱間圧延鋼板 鉄酸化物層の 厚み (μm)	焼鈍炉加熱 帯3雰囲気 ガスの露点 ($^{\circ}\text{C}$)	めっき品質		除湿方法
			外観	密着性	
実施例1	5	-10.0	○	○	モレキュラーシーフ吸着方式
実施例2	3	0.0	○	○	シリカゲル吸着方式
実施例3	7	+10.0	○	○	水性ガス反応方式
比較例1	5	+20.0	×	×	—
比較例2	6	+30.0	×	×	—

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、外観致命欠陥であるテンパーカラーを防止できるとともに、優れためっき密着性を得ることが可能となった。また、炉内ロールの寿命延長および炉内で生成する酸化物などの異物が炉内ロールに付着することにより発生する板外観不良（ピックアップ、不めっき等）が防止できるという効果も有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備の一例を示す側面図である。

【図2】本発明に係わる吸着剤による除湿装置の一例を示す構成図である。

【図3】本発明に係わる水性ガス反応を利用した除湿装置の一例を示す構成図である。

【図4】従来の溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 熱間圧延鋼板
- 2 焼鈍炉
- 3、4 加熱帯
- 5、6 冷却帯
- 7 炉内ロール

8 鋼板進行方向

9 隔離板

10 溶融亜鉛めっき槽

11 溶融亜鉛

12 スナウト

13 シンクロール

14 ガスワイピングノズル

20 除湿装置

21、21a 排風機

22、23、31、32 ガス流れ方向

30 還元性ガス供給配管

40a、40b 吸・脱着塔

41、42、43 熱交換器

44 ガス圧縮機

45 真空ポンプ

50 コークス充填塔

30 51 CO除去装置

52 送風機

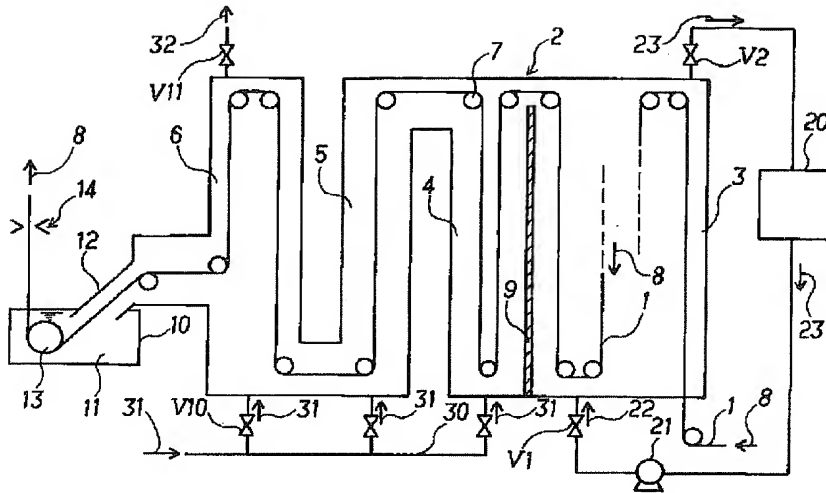
53 熱回収装置

54 排ガス処理装置

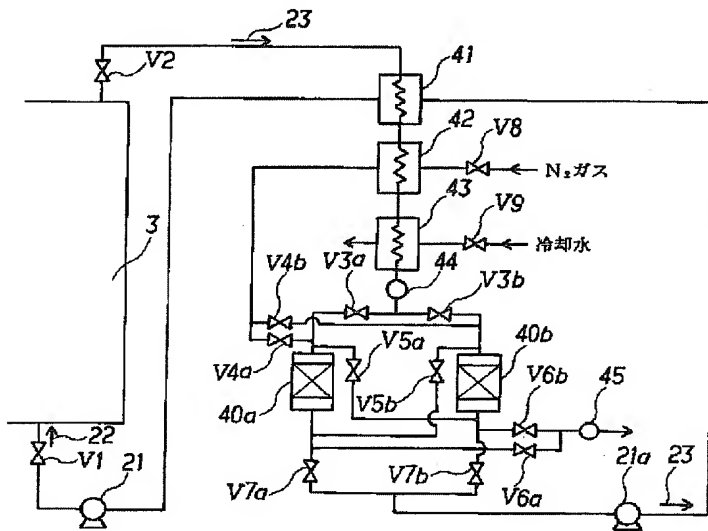
55 パーナ

56 ガス冷却装置（熱交換器）

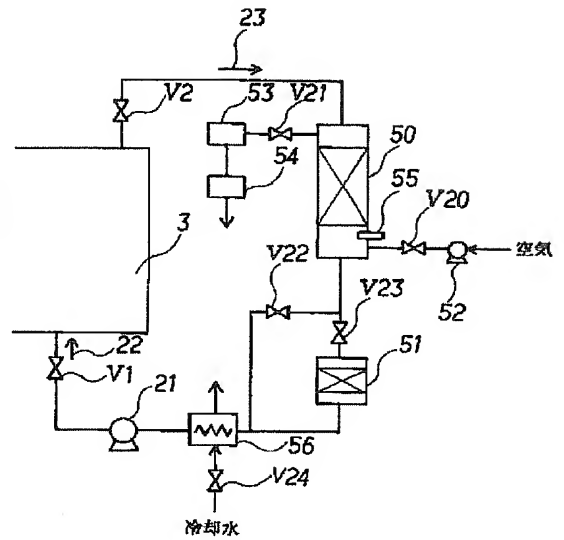
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

